دانشکده دامپزشکی

پایان نامه ی دکتری حرفه ای دامپزشکی

تعیین میزان سرب، کادمیوم، مس و روی در سه نوع از سرکه های عرضه شده در بازار ایران

استاد راهنما:

دکتر سیّد سیاوش ساعی دهکردی

استاد مشاور:

دکتر عزیزاله فلّاح مهرجردی

پژوهشگر:

احسان غفاری

اسفند ماه 1389

دانشکده دامپزشکی

پایان نامه **آقای احسان غفاری** جهت اخذ درجه دکتری رشته دامپزشکی با عنوان: **تعیین میزان سرب، کادمیوم، مس و روی در سه نوع از سرکه های عرضه شده در بازار ایران** در تاریخ 1389/12/22 با حضور هیأت داوران زیر بررسی و با نمره.....،مورد تصویب نهایی قرار گرفت.

1. **استاد راهنمای پایان نامه دکتر سید سیاوش ساعی با مرتبه علمی استادیار** **امضاء**
2. **استاد مشاور پایان نامه دکتر عزیزاله فلاح با مرتبه علمی استادیار** **امضاء**
3. **استاد داور اول دکتر غلامعلی کجوری با مرتبه علمی دانشیار** **امضاء**
4. **استاد داور دوم دکتر عبدالناصر محبی با مرتبه علمی استادیار** **امضاء**

مسؤولیت کلیه عقاید و نظراتی که در این پایان نامه آورده شده است به عهده نگارنده بوده و دانشکده دامپزشکی هیچ مسئولیتی را در این زمینه تقبل نمی نماید.

دکتر سعید حبیبیان دهکردی
معاون پژوهشی و تحصیلات تکمیلی
دانشکده دامپزشکی

دکتر حسین نورانی
رئیس دانشکده دامپزشکی

سپاس خدایی که مرا قدرت آموختن عنایت فرمود...

تقدیر و تشکر

از استاد راهنمای ارجمند ، جناب آقای دکتر سیّد سیاوش ساعی دهکردی که همواره محضر ایشان برایم فرصت یادگیری و کسب تجربه بوده است و

از استاد مشاور محترم ، جناب آقای دکتر عزیزاله فلاح مهرجـــردی بـــه خاطر راهنمایی های ارزنده شان کمال تشکّر را دارم.

از استادان فرهیخته جناب آقای دکتر کجوری و جناب آقای دکتر محبّی به پاس راهنمایی هایشان وقبول زحمت داوری پایان نامه کمال تشـــکّر را دارم.

از جناب آقای مهندس خسروی که از راهنمایی های ایشان در حین انجام کارهای عملی پایان نامه برخوردار بودم کمال تشکّر را دارم.

تقدیم

به پدر و مادرم مهربانم آنان که در راه تربیت فرزندان خویش از جان مایه گذاشته اند.

چکیده

فلزات سنگین با ورود به بدن انسان، مشکلاتی از قبیل سرطان و غیره ایجاد می نمایند. این عناصر با ورود به بدن در ارگان های حیاتی مانند کبد و کلیه ها تجمّع پیدا می کنند. به عنوان مثال ارگان های هدف سرب و کادمیوم به ترتیب سیستم عصبی و کلیه ها می باشند. دو فلز سنگین مس و روی برای خیلی از فعّالیّت های آنزیمی در بدن انسان ضروری هستند اما افزایش میزان فلزات مذکور بیش از حد مجاز، باعث ایجاد اثرات سمّی در بدن می شود. یکی از راههای بسیار رایج ورود فلزات سنگین به بدن، مصرف مواد غذایی مختلف می باشد. سرکه به عنوان یک چاشنی خوش طعم، از زمانهای بسیار دور تا کنون مورد اقبال ایرانیان بوده است. در این تحقیق اولین بار در ایران، با هدف ارزیابی غلظت فلزات سنگین در انواع مختلف سرکه های تولیدی در کشور، انواع مختلف سرکه شامل خرما، انگور سفید، انگور قرمز و سیب از مارک های تجاری موجود در بازار بر اساس $n=24$ در طول 6 ماه جمع آوری شد. برای آنالیز فلزات مورد آزمایش از تکنیک پتانسیومتری استفاده شد. همچنین برای اطمینان از صحت عملکرد آنالیز پتانسیومتری و معتبر سازی روش پتانسیومتری تعدادی نمونه تصادفی از هر نوع سرکه بر اساس $n=4$ انتخاب با استفاده از طیف سنج های جذب اتمی شعله ای (بررسی غلظت مس و روی) و کوره گرافیتی (بررسی غلظت کادمیوم و سرب) آنالیز شدند. نتایج تحقیق نشان داد بیشترین میزان سرب، کادمیوم، مس وروی به ترتیب به سرکه های خرما (67/435±13/509)، سیب (13/878±3/384)، سیب (301/28±57/989) و خرما (1615/8±177/42) تعلق داشت. همچنین کمترین میزان سرب، کادمیوم، مس وروی به ترتیب به سرکه های انگور سفید (27/306±4/453)، انگور سفید (8/663±2/765)، انگور سفید (117/36±28/268) و انگور سفید (210/9±38/9) تعلق داشت. بررسی نتایج از لحاظ آماری نشان داد که اختلاف بین غلظت سرب، مس وروی در بین تعدادی سرکه ها معنی دار ($P<0/05$) است. مقایسه نتایج مربوط به غلظت های فلزات بررسی شده با استانداردهای ارائه شده مربوط به هر فلز در سرکه ها از سوی مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران نشان داد که هیچ یک از بیشینه حد مجاز تجاوز نمی نمایند و از این لحاظ خطری جامعه انسانی مصرف کننده در ایران را تهدید نمی نماید.

واژگان کلیدی: فلزات سنگین، سرکه، پتانسیومتری، سلامت مواد غذایی

فهرست مطالب

عنوان

شماره صفحه

فصل اوّل -مقدّمه---------- 5

فصل دوم -کلیات ---------- 8

2-1 سرکه ---------- 8
2-1-1 مواد خام مورد استفاده در تولید سرکه ---------- 8
2-1-2 اهمّیّت اقتصادی ----------9
2-2 ترکیبات فلزات در مواد غذایی ----------9
2-3 دلایل بررسی غلظت فلزات در مواد غذایی----------9
2-4 فلزات سمّی ----------9
2-5 فلزات موجود در مواد غذایی و دستورالعمل ها ----------10
2-5-1 قانون بریتانیا در مورد فلزات موجود در مواد غذایی----------10
2-5-2 قوانین آمریکا در مورد فلزات موجود در مواد غذایی ----------11
2-5-3 قوانین بین المللی مواد غذایی ----------12
2-5-4 قوانین مواد غذایی کمیسیون اروپایی ----------12
2-6 فلزات سنگین----------13
2-6-1 سرب ----------13
2-6-1-1 سرب در بدن انسان----------13
2-6-1-2 خواص فیزیکی- شیمیایی سرب ----------14
2-6-1-3 تأثیرات بیولوژیکی سرب ----------14
2-6-1-4 سرب در غذاهای کنسرو شده ----------15
2-6-1-5 سرب در آب ----------15
2-6-1-6 سرب در غذای مصرفی بچّه ها ----------15
2-6-1-7 تجزیه و تحلیل مواد خوراکی حاوی سرب----------16
2-6-2 کادمیوم ----------16
2-6-2-1 خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیوم ----------16
2-6-2-2 تولید و استفاده از کادمیوم ----------17
2-6-2-3 کادمیوم در غذا ----------17
2-6-2-4 کادمیوم در آب و دیگر نوشیدنی ها ----------19
2-6-2-5 کادمیوم در غذای مصرفی----------19
2-6-2-6 جذب و تجمع کادمیوم در بدن ----------19
2-6-2-7 اثرات کادمیوم بر سلامتی ----------20
2-6-2-8 آنالیز کادمیوم در دستجات غذایی----------20

2-6-3 مس ---------- 20
2-6-3-1 خواص فیزیکی و شیمیایی مس ---------- 20
2-6-3-2 تولید و استفاده از مس ---------- 21
2-6-3-3 مس در غذاها و نوشیدنی ها ---------- 21
2-6-3-4 مس در غذای مصرفی ---------- 22
2-6-3-5 توصیه ها در مورد حداکثر مجاز مصرف مس غذای مصرفی ---------- 22
2-6-3-6 جذب و متابولیسم مس ---------- 23
2-6-3-7 آنزیم های مس ---------- 24
2-6-3-8 آنالیز مس در مواد غذایی ---------- 24
2-6-4 روی ---------- 25
2-6-4-1 خصوصیات فیزیکی و شیمیایی روی ---------- 25
2-6-4-2 جذب و متابولیسم روی ---------- 25
2-6-4-3 نقش های بیولوژیکی روی ---------- 25
2-6-4-4 آنالیز روی در مواد غذایی ---------- 26
2-7 روش های آنالیز فلزات سنگین ---------- 26
2-7-1 (AAS) Atomic Absorption Spectrometry ---------- 26
2-7-2 (ICP-S) Inductively Coupled Plasma Spectrometry ---------- 27
2-7-3 (ICP-AES) Inductively Coupled Plasma Atomic Emision Spectrometry ----- 27
2-7-4 (ICP-MS) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ---------- 27
2-7-5 (PSA) Potentiometric Stripping Analysis ---------- 28
2-7-5-1 اصول کار کلی دستگاه PSA ---------- 28

فصل سوم- مواد و روش کار ---------- 30

3-1 مواد ---------- 30
3-2 روش کار ---------- 31
3-2-1 آماده سازی نمونه ها ---------- 31
3-3 تنظیمات دستگاه پتانسیومتر ---------- 31
3-4 صحّت آزمایش ---------- 35
3-5 تنظیمات مربوط به طیف سنج های جذب اتمی شعله ای و کوره ی گرافیتی ---------- 36
3-6 مقایسه ی عملکرد دستگاه های پتانسیومتر و طیف سنج های جذب اتمی کوره ای و
شعله ای برای اندازه گیری فلزات در سرکه های مورد آزمایش ---------- 37
3-7 تجزیه و تحلیل داده های بدست آمده ---------- 37

فصل چهارم- نتایج ---------- 38

فصل پنجم-بحث ---------- 44

منابع ---------- 47

فهرست شکل ها

عنوان **شماره صفحه**

شکل 3-1: منحنی های مربوط به اندازه گیری هم زمان مس، سرب و کادمیوم (a: منحنی مربوط
به نمونه، b: منحنی افزایش استاندارد اوّل c: منحنی افزایش استاندارد دوم)----------33
شکل 3-2: منحنی های مربوط به اندازه گیری روی (a: منحنی مربوط به نمونه، b: منحنی
افزایش استاندارد اوّل c: منحنی افزایش استاندارد دوم) ----------34

فهرست جدول ها

عنوان **شماره صفحه**

جدول3-1: تنظیمات دستگاه پتانسیومتر برای تعیین غلظت عناصر فلزی ----------32
جدول 3-2: نتایج مربوط به صحّت آزمایشات ----------35
جدول 3-3: تنظیمات مربوط به دستگاه طیف سنج جذب اتمی کوره ی گرافیتی ----------36
جدول 3-4: تنظیمات دستگاه طیف سنج اتمی شعله ای ----------37
جدول 4-1:مقایسه ی مقادیر کادمیوم و سرب سرکه های مختلف سنجیده شده
به روش پتانسیومتری (میانگین) ----------39
جدول 4-2 :مقایسه ی مقادیر مس و روی سرکه های مختلف سنجیده شده
به روش پتانسیومتری (میانگین) ----------40
جدول 4-3: مقایسه ی مقادیر کادمیوم و سرب موجود در 16 نمونه سرکه ی تجاری
به روش پتانسیومتری و طیف سنج جذب اتمی کوره ی گرافیتی ----------41
جدول 4-4: مقایسه ی مقادیر مس و روی موجود در 16 نمونه سرکه ی تجاری
به روش پتانسیومتری و طیف سنج جذب اتمی شعله ای ----------42

فصل اول

مقدّمه:

به طور کلّی فلزات سنگین موجود در محیط زیست یک خطر بالقوّه برای موجودات زنده بـه شـمار مـی آینـد. انسان و حیوانات همیشه در معرض آلودگی با فلزات سنگین می باشند. این گونه فلزات بـا ترکیبـات ضـروری بدن از قبیل اکسیژن، گوگرد و ازت پیوند بر قرار می نمایند و در نتیجه در فعّالیّت آنـزیم هـای مـورد نیـاز در فعّالیّت های ضروری بدن اختلال ایجاد می نمایند [۱].

فلزات سنگین با ورود به بدن، ایجاد اختلالات متعدّدی می نمایند. زمانی که این عناصر وارد بـدن مـی شـوند، در ارگان های حیاتی بدن مانند کبد و کلیه تجمّع پیدا می کنند. مثلاً در مورد سرب و کادمیوم، ارگـان هـای هدف در بدن به ترتیب سیستم عصبی و کلیه می باشند. دو فلز سنگین مس و روی در بدن انسان برای خیلی از فعّالیّت های آنزیمی ضروری هستند اما اگر میزان فلزات مذکور از حد مجاز بیشتر شود، باعث ایجـاد اثـرات سمّی در بدن می شود [۱۶۶].

مسمومیّت با فلزات سنگین، عمدتاً از نوع مسمومیّت مزمن بوده و می تواند به بیمـاری هـای خطرنـاک ماننـد سرطان منجر شود. بنابراین شناسایی فلزات سـنگین، علائـم مسـمومیّت و درمـان نقـش مهمّـی در سـلامتی افرادی که در معرض آلودگی بـا فلـزات سـنگین مـی باشـند ایفـا مـی کنـد. در ایـن میـان یکـی از راه هـای مسمومیّت، مسمومیّت مزمن خوراکی بـا مقـادیر کـم فلـزات سـنگین طـی مـدّت زمـان طـولانی مـی باشـد. معروفترین فلزات سنگین شامل سرب، جیوه، نقره، روی، مس، آرسنیک، آهن و کادمیوم می باشند [۱].

عوارض سرطان زایی سرب در انسان کاملاً به اثبات رسیده است و آژانس بین المللی تحقیقات سـرطان، سـرب را به عنوان یک عامل سرطان زا در انسان معرّفی نموده است. جذب کادمیوم بعد از مصرف جیره ی غـذایی در انسان نسبتاً پائین (۵-۳%) است ولی کادمیوم به شکل کاملاً مؤثّر در کبد و کلیه ی انسان ذخیره مـی شـود و ظرف مدت ۳۰-۱۰ سال عوارض بیولوژیکی خود را بروز می دهد [۱۱۱].

به دلیل این که سرب به صورت محیطی انتقال پیدا می کند و شواهدی از مرگ در اثر مسمومیّت با سـرب بـا مقداری کمتر از آن چیزی که قبلاً تصوّر می شد در پاره ای از گزارشـات مشـاهده شـده اسـت، بررسـی آن در مواد غذایی از اهمّیّت فزاینده ای برخوردار شده است [۱].

روی یک جزء ضروری در بیش از ۲۰۰ آنزیم به شمار می رود که بیش از ۵۰ نقش متابولیکی در حیوانات دارد. روی را می توان در طبقه بندی هر ۶ گروه آنزیمی گنجاند. به علاوه این فلز در یکپارچه سازی ساختار بسیاری از پروتئین ها نقش دارد. لیگاندهای روی به حفظ ساختار غشاهای سلولی و تعدادی از کانال های یونی کمک می کنند [۲۵].

تماس روی با پوست التهاب آور و محرّک است و اگر به صورت خوراکی مصرف شود استفراغ آور می باشد و مصرف بیش از حد آن ایجاد مسمومیّت های سیستمیک و حتی شدید، کشنده و نهایتاً اغماء می نماید [۲].

مس نیز در عملکرد بسیاری از سیستم های آنزیمی بدن نقش دارد و در غذاهایی مانند انواع گوشت، ماهی، غلات، شکلات، مغزیجات و قارچ وجود دارد. همان گونه که کمبود مس عوارضی را در انسان ایجاد می نماید و به عنوان یک عنصر تغذیه ای محسوب می گردد، دریافت بیش از حد آن نیز به دنبال مصرف غذاها و نوشیدنی ها و مایعات اسیدی تولید شده یا ذخیره شده در ظروف و سیستم های تولیدی این مواد که به نحوی نشت مس در آنها امکان پذیر است، منجر به مسمومیّت در انسان می گردد و عوارضی نظیر تغییر فامِ طلایی رنگ یا سبز متمایل به طلایی در پوست، مو و چشم می گردد [۱۹۹].

سرکه یکی از فرآورده های غذایی می باشد که علاوه بر دارا بودن ارزش تغذیه ای خاص، به عنوان افزودنی و چاشنی استفاده می شود. سرکه در بهبود مزه و نیز نگهداری مواد غذایی از طریق کاهش PH که مانع رشد باکتری ها می گردد، مؤثّر است و از سوی دیگر با اثر بر روی رنگدانه های مواد غذایی در رنگ آنها مؤثّر بوده و همچنین بر بافت مواد غذایی از طریق واکنش بر روی پروتئین ها، نشاسته، پکتین ها، قندها و سایر مواد غذایی اثر می گذارد. سرکه در صنایع کنسروسازی، فرآورده های گوشتی و چاشنی ها کاربرد وسیعی دارد. امروزه به دلیل ارزش تغذیه ای و دارویی سرکه های میوه ای توجّه خاصّی به صادرات این فرآورده در کشور می شود. سرکه مایعی ترش مزه و مناسب برای مصرف خوراک انسان است که از فرآیند تخمیری الکلی و سپس استیکی موادی که دارای نشاسته و قند می باشند به دست می آید. سرکه شامل مقادیر معینی از اسید استیک می باشد و ممکن است دارای افزودنی های مجاز و اختیاری باشد. سرکه های متداول میوه ای در کشور ما شامل سیب، خرما و مالت می باشند [۳].

یکی از راههای اطمینان از سلامت شیمیایی مواد غذایی، بررسی وضعیت و غلظت فلزات سنگین می باشد. یک فلز زمانی در یک نمونه به عنوان آلوده کننده مطرح می شود که میزان آن از حد مجاز بالاتر باشد. وقتی میزان فلز از حد مجاز تجاوز کند بر فعّالیّت فیزیولوژیکی ترکیبات حیاتی بدن تأثیر منفی می گذارد. منشأ آلودگی های فلزی در سرکه ها متفاوت است. اوّلاً، آلودگی می تواند دارای منشأ طبیعی و ناشی از حضور این فلزات در ماده ی خام اولیه باشد که این آلودگی وارد محصولات تخمیری تولید شده (مثل سرکه) می شود. منشأ دیگر آلودگی مواد استفاده شده در طول پروسه ی ساخت سرکه می باشد، که بستگی به نوع عملیات به کار گرفته شده دارد. سومین منشأ آلودگی، محیطی است. در تولید انواع سرکه، تماس سرکه با سطوح فلزی می تواند منجر به آلوده شدن سرکه با یون های فلزی به کار رفته در سطوح مذکور گردد. در مطالعاتی که در مورد فرسایش مخازن برنزی انجام شده مشاهده شده است که آلودگی به سرب سریعتر از آلودگی به دیگر فلزات (آهن، مس، روی و ...) صورت می گیرد. در هر صورت فرسایش ظروف برنزی به آن حد است که بتوانند باعث آلودگی فلزی سرکه شوند. در تولید سرکه توصیه شده است که جنس مواد مورد استفاده از استیل باشد که حلّالیت و فرسایش آن کمتر از ppm ۶۰ است. آلودگی می تواند ناشی از یون های فلزی موجود در

کاتالیزورهای مورد استفاده در پروسه ی تخمیر اسیدی نیز باشد. به طور کلی تعدادی از این فلزات در غلظت های بالاتر اثر بازدارنده در پروسه ی تخمیر دارند [۸۴]. فلزات سنگینی چون کادمیوم و سرب در غذا برای مصرف کننده آثار سمّی ایجاد می کنند. روی و مس به طور معمول در گروه عناصر کمیاب ضروری قرار می گیرند چرا که حضور آنها به عنوان پایه ای برای فعّالیّت شیمیایی زیستی متالوپروتئین ها و متالوآنزیم ها است، اما مقادیر بالای آنها اثرات سمّی ایجاد می کنند. این فلزات در سرکه ایجاد کدورت نموده و اثرات نامطلوب در فعّالیّت های حیاتی بدن به جای می گذارند. آلودگی محیطی و تماس با مواد مورد استفاده در پروسه ی ساخت سرکه از علل حضور این فلزات در مواد غذایی هستند. اخیراً دریافت قابل تحمّل مشروط هفتگی (PTWI یا Provisional Tolerable Weekly Intake) برای سرب ۲۵ µg/kg وزن بدن و برای کادمیوم ۷ µg/kg وزن بدن تعیین شده است. بنابراین میزان آنالیز شده برای این فلزات در غذا برای تعیین مقادیر سمّی و ضمانت کیفیت مواد غذایی مهم است. همچنین حساسیت، صحّت، دقّت و ارزان بودن روش ها برای اندازه گیری ضروری می باشد. اندازه گیری کمّی فلزات سنگین در مواد غذایی و چاشنی ها معمولاً به وسیله ی AAS بعد از روش هضم مرطوب انجام می گیرد. در این مطالعه از روش استریپینگ پتانسیومتری استفاده شده است که یکی از روش های سریع، مرسوم و دارای حدود تشخیصی قابل قبول می باشد [۱۱۵]. در بین مواد غذایی مختلف سرکه می تواند حاوی مقادیر نسبتاً بالایی از سرب در ترکیب خود باشد، مثلاً نوشیدنی هایی که از سرکه ی انگور به دست می آید و این آلودگی می تواند منشأ طبیعی داشته باشد. به طور کلّی آلودگی با سرب می تواند در طول پروسه ی ساخت سرکه وارد این محصول شود [۱۷۹]. آنالیز غذاها نشان می دهد که مصرف سرب می تواند در میزان سرب دریافتی بدن شرکت کند. سرب عنصری است که در نمونه های غذایی به مقدار کم موجود است. سرکه حاوی ترکیبات مختلفی از جمله کربوهیدرات ها، پلی فنل، اسید استیک، اسید تارتاریک، اسید سیتریک، اسید مالیک، اتانول، هیدروکسی متیل فورفورال و انواع ترکیبات معدنی از قبیل سدیم، پتاسیم، کلسیم، سولفات، فسفات و ... می باشد که ممکن است باعث بروز اشتباهاتی در اندازه گیری فلزات شوند. هدف اصلی این طرح، تعیین میزان دو فلز سمّی کادمیوم و سرب و ارزیابی وضعیت مس و روی به عنوان دو عنصر تغذیه ای در سرکه های خرما، سیب و انگور به عنوان پر مصرف ترین سرکه های عرضه شده در ایران می باشد.

فصل دوم

کلیات

۲-۱ سرکه:

تاریخچه ی تولید سرکه به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بر می گردد. از سرکه به عنوان یک عامل طعم دهنده، نگهدارنده و همچنین به عنوان یک نوشیدنی سالم (در برخی از کشورها) استفاده می شود [۱۷۹].
سرکه ماده ای شناخته شده در تمدّن های شرقی بوده است و به عنوان نوشیدنی برای مردم فقیر استفاده می شده و بعد ها در روم و یونان باستان به عنوان دارو مورد استفاده قرار گرفته است [۲۳]. قدمت تولید سرکه در چین بیش از چند هزار سال می باشد. مردم چین سرکه را به عنوان یک افزودنی غذایی مفید برای سلامتی و مؤثّر از نظر دارویی می شناسند و از آن برای درمان استفاده می کنند. به دلیل اثرات مستقیم سرکه بر سلامتی مردم، دولت چین کیفیت سرکه های تولیدی را کاملاً کنترل می کند [۲۱۱]. در برزیل سرکه محصولی است که مصرف بالایی دارد و اساساً به عنوان چاشنی در سالاد ها به کار می رود [۲۶].

۲-۱-۱ مواد خام مورد استفاده در تولید سرکه:

عمده ی سرکه ها دارای منشأ گیاهی هستند. سرکه ی تولید شده از آب پنیر و عسل دو مورد استثنا از این حیث می باشند. آب پنیر، غنی از لاکتوز یا قندهای هیدرولیز شده ی وابسته، گلوکز و گالاکتوز می باشد. همچنین آن آب پنیری که از آن تحت عنوان آب پنیر ترش شده (Sour Whey) یاد می شود به شدّت توسّط باکتری های موسوم به باکتری های اسید لاکتیک آلوده شده است و بنابراین قبل از تولید سرکه از چنین آب پنیری (قبل از تخمیر استوز) باید آن را پاستوریزه نمود.

۲-۱-۲ اهمّیّت اقتصادی:

از لحاظ سهم جهانی وضعیت سرکه های مختلف در سال ۲۰۰۵ به این شرح بوده است: سرکه ی بالسامیک (۳۴%)، سرکه ی انگور قرمز (۱۷%)، سرکه ی سیب تخمیری (۷%)، سرکه ی برنج (۴%)، سرکه ی سفید (۲%) و سایر سرکه ها (۳۶%) [۱۷۹]. در ایالات متحده، سرکه ی سفید تقطیر شده ۶۸%، سرکه ی سیب تخمیر شده ۲۰% و سایر سرکه ها ۱۲% سهم بازار را به خود اختصاص می دهند [۱۰، ۹].

۲-۲ ترکیبات فلزات در مواد غذایی:

ترکیبات موجود در بدن حیوانات یا بافت های گیاهی، حاوی فلزاتی است که در خاک محل رویش این گیاهان یا مواد غذایی که به شکل مستقیم یا غیر مستقیم از خاک به دست آمده اند، موجود می باشد. میزان مواد معدنی نیز بسته به موقعیت جغرافیایی و عواملی از این قبیل متفاوت می باشد. برای مثال میزان روی موجود در صدف در برخی مواقع تفاوت ۱۰۰۰ برابری را نشان می دهد به این صورت که از mg/kg ۱ تا g/kg ۱ متفاوت می باشد [۱۱۳، ۷].

۲-۳ دلایل بررسی غلظت فلزات در مواد غذایی:

در میان فلزات گوناگونی که از طریق جیره ی غذایی مصرف و در بدن افراد تجمّع می یابند، تنها تعداد اندکی از فلزات یاد شده برای انسان ضروری می باشند. کمبود هر یک از این مواد معدنی ضروری باعث بروز علائم بیماری و اثر سوء بر سلولهای بدن و در نتیجه اختلال در عملکرد طبیعی بدن می گردد. براساس نیاز به هر یک از فلزات به منظور برقراری عملکرد طبیعی بدن، فلزات را به شکل مرسوم به دو دسته ی کم مصرف و پرمصرف تقسیم بندی می کنند. به عنوان مثال پتاسیم، منیزیم، کلسیم و سدیم پرمصرف و بقیه کم مصرف هستند [۱۹۶].

۲-۴ فلزات سمّی:

علاوه بر عناصر ضروری یک گروه بزرگ دیگر از فلزات وجود دارد که سمّی هستند. بیشتر اوقات متمایز نمودن فلزات این گروه و فلزاتی که در متابولیسم و عملکرد بدن نقش ضروری دارند، امکان پذیر نیست [۲۰۹]. تمامی فلزات در صورت مصرف بیش از حد سمّی هستند. گاهی مرز بین میزان مورد نیاز و میزان سمّی فلز به هم نزدیک است که در این مورد می توان به عنوان مثال سلنیم را نام برد. تعیین میزان سمّیت یک فلز به تنهایی و بدون در نظر گرفتن بر هم کنش با فلزات دیگر و ترکیبات دیگر غذا، به سختی امکان پذیر است. در شرایط عادی تمامی فلزات موجود در بدن می توانند با سایر فلزات واکنش دهند. به عنوان مثال میزان سمّیت فلز کادمیوم می تواند به میزان روی موجود در غذا وابسته باشد. همچنین عملکرد آهن در سلّول به فلزات مس، کبالت و تا حدی مولیبدن و روی بستگی دارد. چندین رابطه ی مشابه بین فلزات در بدن شناخته شده است. با این حال می توان فلزات ضروری را از فلزاتی که حتی در غلظت کم، بسیار سمّی هستند و عملکرد مفیدی در بدن ندارند تفریق نمود [۱۶۰].

در اسناد رسمی عبارت فلز سنگین برای توصیف گروه فلزات سمّی استفاده می شود. این واژه بیش از اینکه علمی باشد، واژه ای عامیانه است. عبارت فلزات سنگین تنها باید در مورد فلزات با عدد اتمی ۲۰۰ یا بالاتر به

کار رود که از آن جمله می توان به جیوه (۲۰۱)، تالیوم (۲۰۴)، سرب (۲۰۷) و بیسموت (۲۰۹) اشاره نمود [۱۷]. امّا در عمل این واژه زمانی استفاده می شود که فلز وزن مخصوص مولکولی بالایی داشته باشد و همچنین جاذبه یا تمایل قوی به بافت های زنده از خود نشان داده و به کندی از بافت های زنده حذف شود [۱۶۵]. با این حال معمولاً آرسنیک، برلیوم، برون، سلنیم و شبه فلزات همچنین جیوه و کادمیم و سرب را جزء فلزات سنگین محسوب می کنند که این نامگذاری بیشتر از آن که به وزن مخصوص مولکولی آنها وابسته باشد به سمّیتشان مربوط است [۱۳۱].

۲-۵ فلزات موجود در مواد غذایی و دستورالعمل ها:

۲-۵-۱ قانون بریتانیا در مورد فلزات موجود در مواد غذایی:

بنا به گفته ی Jokes (۱۹۹۷)، هدف اوّلیه ی قانون مواد غذایی در بریتانیا و بیشتر کشورهای دیگر، حمایت از سلامت مصرف کنندگان و جلوگیری از تقلّب در مصرف مواد غذایی است [۱۰۳].

این امر با ترکیب قوانین اوّلیه (قوانین پارلمان) و معیارهای قانونی ثانویه (قوانین یا دستورالعمل ها) حاصل می شود. قوانین مهم اوّلیه شامل قانون ایمنی مواد غذایی است که در آن موسّسه ی تولید و فروش مواد غذایی در بریتانیا از سال ۱۸۶۰، قانون جلوگیری از تقلّب در مواد غذایی و نوشیدنی های تحت کنترل را وضع کرد. [۱۵۷].

این شگردهای پارلمانی و پیشرفت ها طی دوره ای ۱۵۰ ساله که سرانجام منجر به قانون ۱۹۹۰ شد از مجموعه ی تاریخی تهیّه شده در مطالعه ی جامعه شناسی Pauluss در مورد قانون مواد غذایی در بریتانیا به دست آمده اند [۱۴۴].

هر چند که قوانین معمولاً دارای ممنوعیت های کلّی هستند، اما موارد جزئی تری جهت رویارویی با جنبه های علمی و تکنیکی تولید مواد غذایی، مورد نیاز است. تعدادی از قوانین ثانویه تحت عنوان حکم ها صادر شده اند و اجرای سریعتری دارند. هر چند به نظر می رسد چنین سیستمی مسیر ساده و مشخّصی را برای هر کسی از جمله تولید کننده ی مواد غذایی و تاجر و کسی که می خواهد بداند تولید وی قوانین را رعایت کرده است فراهم می نماید اما این امر را Flowerdews (۱۹۹۰) این گونه بیان کرد که: ماهیت ازدیاد قوانین مواد غذایی بریتانیا این امر را با مشکل روبرو کرده و به طور حتم این نکته را می رساند که ازدیاد قوانین ابهامات را افزایش می دهند [۷۱].

سه فلز آرسنیک، سرب و قلع وهمچنین تعدادی مواد رادیواکتیو در میان قوانین مرتبط با مواد آلوده کننده ی مواد غذایی طبق قانون سلامت مواد غذایی در ۱۹۹۰ آورده شده اند. حداکثر مقدار مجاز برای آرسنیک در مواد غذایی کلّی (نامعلوم) mg/kg ۱ است و این مقدار در مواد غذایی مشخّص مثلاً mg/kg ۰/۱ در نوشیدنی های غیر الکلی و mg/kg ۰/۵ در نوشیدنی های الکلی و آب میوه ها و mg/kg ۴ در کاسنی و mg/kg ۵ در گیاهان خشک و ادویه جات می باشد. در مورد فلز سرب، حداکثر مقدار در غذاهای کلّی (نامعلوم)، میزان mg/kg ۱ است و این مقدار در مواد غذایی مشخّص مثل mg/kg ۵ در قهوه ی کاسنی زرد و mg/kg ۱۰ در پودر کاری، خردل، گوشت شکار، کله ی گوشت شکار و حلزون صدف دار و مقادیر کم mg/kg ۰/۲ در آب جو، نوشیدنی های غیر الکلی و غذاهای نوزادان وجود دارد. قوانین در مورد فلز قلع ساده است با جمله ی

واضحی که هیچ کس حق فروش و واردات هر گونه ماده ی غذایی محتوی فلز قلع بیش از حد به میزان بالاتر از mg/kg ۲۰۰ ندارد بیان می شود. هیچ گونه محدودیت قانونی برای کادمیم در مواد غذایی وضع نشده است. با این وجود، سازمان (FACC یا Food Additive and Contaminants Committee) توصیه کرده که حدود فلز در عرضه ی مواد غذایی باید مشخص باشد [۱۲۲، ۱۱].

محدودیت های فلز مس موجود در مواد غذایی توسّط سازمان (FSC یا Food Standards Committee) بیان شده است. این محدودیت های کلّی شامل مقدار mg/kg ۲ برای نوشیدنی های آماده و مقدار mg/kg ۲۰ برای سایر مواد غذایی همراه با استثنائات ویژه در نظر گرفته می شود و این استثنائات شامل نوشیدنی های الکلی و غیر الکلی به مقدار mg/kg ۷، کاسنی به مقدار mg/kg ۲۰، پودر کاکائو به مقدار mg/kg ۷۰، چای به مقدار mg/kg ۱۵۰، پوره ی گوجه فرنگی به مقدار mg/kg ۲۰ می باشد [۱۲۱]. استفاده از آلومینیوم به عنوان پوشش خارجی بر روی شیرینی قنادی برای تزیین کیکها و کلوچه ها مجاز است [۱۲۳]. سیلیکات آلومینیوم نیز در شمار محدودی از غذاها به میزان مشخصی استفاده می شود [۱۲۴، ۱۵].

۲-۵-۲ قوانین آمریکا در مورد فلزات موجود در مواد غذایی:

شباهت مشخصی بین قوانین آمریکا و قوانین بریتانیا وجود دارد که می توان آن را به داشتن ریشه ی مشترک نسبت داد [۱۷۰]. ریشه ی هر دوی آنها به اواخر قرن نوزدهم مربوط است و با هدف اطمینان از این که مصرف کنندگان به غذای سالم و بی خطر در بازار دست یابند، در مقابل کلاهبرداری و تقلّب از مصرف کنندگان حمایت می کنند. در سال ۱۹۰۶، اوّلین قانون کامل و جامع فدرال مواد غذایی به نام قانون دارو و غذا توسط کنگره ی آمریکا پذیرفته شد و به امضاء روزولت رئیس جمهور آمریکا رسید. این قانون تجارت بین ایالتی در مورد مواد غذایی، نوشیدنی ها و داروهای تقلّبی را ممنوع کرد. بعد از گذشت سال ها، قانون تغییر کرد و به منظور بهبود تأثیرگذاریش به روش های مختلف جهت پوشش دادن به راههای گریز پیش بینی نشده و امکان توسعه در تکنولوژی و تجارت اصلاح گردید. نام آن تغییر یافت و محدوده ی آن با عبور از قانون فدرال مواد آرایشی، داروها و مواد غذایی (FDC) Food, Drugs and Cosmetic در سال ۱۹۳۸ گسترش یافت [۱۹۲]. قانون FDC به عنوان قانون اساسی مواد غذایی آمریکا باقی مانده است. همانند قانون ایمنی مواد غذایی بریتانیا در سال ۱۹۹۰، قانون FDC، قانون قدرتمندی است که امکان انتشار قوانین و دستورالعمل های جزئی را فراهم می سازد با وضع قوانینی که این اطمینان را می دهد که مفاد قانون به طور کامل انجام می شوند. این قوانین را اداره کل دارو و مواد غذایی (FDA) Food and Drug Administration اعلام کرد و در مجموعه های قوانین فدرال منتشر شد. تهیّه ی خلاصه ای از قوانین و استاندارد های فلزات موجود در مواد غذایی آمریکا غیرممکن است [۱۳۲].

این افزودنی ها (GRAS یا Generally Recognised as Safe) شامل سیلیکات کلسیم و آلومینیوم (به عنوان عامل ضد شیرینی در جدول املاح به مقدار حداکثر ۲%) و یدید مس (به عنوان منبع ید در جدول املاح به مقدار ۰/۰۱ %) هستند. حداکثر محدودیت ها برای فلزات سنگین، ۴۰ بخش در هر میلیون، برای سرب ۱۰ بخش در هر میلیون و برای آرسنیک ۳ بخش در هر میلیون بجز در مواردی که مقادیر بالاتر را نمی توان تحت شرایط روش تولید مناسب در نظر گرفت، خواهد بود [۱۵۷].

در حقیقت در زمانی که مجموعه ی قوانین نیروی اجرایی نداشت التزامات قانونی وجود نداشتند اما دارای وضعیت شبه قانونی در زمان ایجاد درجه ی کیفی مواد غذایی هستند. همچنین به این روش توسط قانونگذاران آمریکا به کار می رفته اند و تحت شرایط خاص، مشخّصات آن نیز از جانب FACC در بریتانیا و نیز مقامات رسمی در کانادا و سایر کشورهای ویژه پذیرفته شدند. مهمترین تغییر در قانون FDC (مواد آرایشی، دارویی و غذایی فدرال)، برچسب گذاری مواد غذایی و قانون آموزشی (NELA یا Nutrition Labeling and Education Act) در سال ۱۹۹۰ روی داد. NELA بر مبنای تأکید به مصرف کنندگان جهت حفظ روال معمول رژیم غذایی سالم طراحی شده، این امر را ضروری می دانست که تولیدکنندگان مواد غذایی اطّلاعات جامعی از ترکیب مواد غذایی و محصولات تولیدی فراهم نماید [۱۹].

۲-۵-۳ قوانین بین المللی مواد غذایی:

یکی از مهم ترین اقدامات در جهت هماهنگ سازی استاندارد های بین المللی مواد غذایی، توسعه ی قوانین مواد غذایی می باشد. این اصل در سال ۱۹۵۸ زمانی که سازمان خوار و بار جهانی با فدراسیون بین المللی لبنیات به منظور وضع قوانین کلّی در مورد شیر و فرآورده های شیر همکاری می کرد تصویب شد. در همان سال کمیسیون بین المللی صنعت کشاورزی قوانین مواد غذایی اتحادیه ی اروپا را توسعه داد. در سال ۱۹۶۱ این سازمان های مجزا با هدف ایجاد استانداردهای مشترک مواد غذایی زیر نظر سازمان خوار و بار جهانی و سازمان بهداشت جهانی و کمیسیون قوانین مواد غذایی با یکدیگر ترکیب شدند و به عنوان یک بخش بین المللی همراه با نمایندگان همه ی ملل تاسیس شد [۱۰۷].

کمیسیون قوانین مواد غذایی گام های قابل توجّهی در جهت توسعه ی استانداردسازی مواد غذایی برداشت. با همکاری اعضای دولت ها، نمایندگان بین المللی و دیگر بخش ها و پیروی کردن از شیوه های متداول و با راهنمایی مشاوران مناسب، تعدادی از استانداردهای مواد غذایی توسّط کمیسیون پیشنهاد گردید. در رأس همه ی این پیشنهادها یک قانون کلّی وجود دارد و آن محافظت از سلامت مصرف کننده و مراقبت از اجرای خوب قوانین مواد غذایی می باشد [۴۶]. دو نوع از این استانداردها بسیار توسعه یافته اند: الف- عمودی یا استانداردهای اجناس برای غذاهای اختصاصی یا گروهی از مواد غذایی خاص. ب- افقی یا استانداردهای کلّی برای آلودگی ها و توکسین های موجود در مواد غذایی [۴۷].

۲-۵-۴ قوانین مواد غذایی کمیسیون اروپایی:

به طور معمول قوانین مربوط به فرآورده های اوّلیه کشاورزی زیر نظر سازمان سیاست های مشترک کشاورزی (Common Agricultural Policy (CAP به وسیله ی اعضای دولتها تهیّه شد. بین قوانین مربوط به فلزات موجود در مواد غذایی و مجموعه ی این قوانین در اتّحادیه ی اروپا شباهت های بسیاری وجود دارد. یک مثال خوب مربوط به فلزات موجود در ماهی ها است. به طور کلّی در هر ماهی این مقدار ۰/۵ mg/kg می باشد به استثنای گونه های خاص مثل ماهی تون و کوسه ماهی که مقدار جیوه به ۱ mg/kg می رسد [۶۳]. یک کمیسیون در سال ۱۹۹۵ در مورد افزودنی های مواد غذایی و تعیین مقادیر عناصر کمیاب در مواد غذایی تأسیس شد. یک مثال خوب مشخّصات کلروفیل می باشد. مشخّصات آن بدین شرح است: اکسید آرسنیک کمتر از ۳ mg/kg، کادمیم و جیوه کمتر از ۱ mg/kg و سرب کمتر از ۱۰ mg/kg [۶۴]. یک چارچوب قانونی

در مورد مواد آلوده کننده ی موجود در مواد غذایی و همچنین قوانین مربوط به مقدار سرب و کادمیم موجود در مواد غذایی مطرح است با وجود این، قوانین بسیار زیاد دیگری مطرح خواهد شد [۶۵]. در سال ۱۹۷۳ در بریتانیا، اعضای دولت های دیگر مثل اتحادیه ی اروپا، با قبول قوانین بریتانیا به اتحادیه پیوستند [۱۰۳].

۲-۶ فلزات سنگین:

۲-۶-۱ سرب:

۲-۶-۱-۱ سرب در بدن انسان:

سرب در هر ارگان و بافتی از بدن انسان یافت می شود. مقدار آن بسته به سن، موقعیت و محیط متفاوت می باشد. در مطالعه ای که در اروپا انجام شده است تخمین زده شده که یک مرد با وزن ۷۰ کیلو گرم به طور طبیعی دارای ۴۰۰-۱۰۰ میلی گرم و به طور متوسط ۱۲۰ میلی گرم سرب در بافت های بدن خود می باشد [۲۰۰، ۱۷]. انسان در بدو تولّد، مقدار کمی سرب به صورت ذخیره در بدن دارد. انتقال سرب از طریق جفت از مادر به جنین اتفاق می افتد و ذخیره ی آن با بالا رفتن سن افزایش پیدا می کند. بعد از تولّد جذب سرب از طریق غذا خوردن و همچنین نوشیدن و تا اندازه ای به وسیله ی جذب از طریق ریه ها انجام می شود. در بزرگسالان در حدود ۱۰% از سرب بلعیده شده از طریق دستگاه گوارش جذب می شود. در کودکان درصد جذب سرب ممکن است بیش از ۵۰% باشد. نوع غذای مصرفی می تواند در جذب سرب تأثیرگذار باشد. میزان جذب سرب با کاهش میزان جذب کلسیم و همچنین آهن، افزایش پیدا می کند. به عنوان مثال افزایش سرب در بدن افرادی که در مناطق آلوده و دارای رژیم غذایی فقیر هستند اهمّیّت این موضوع را نشان می دهد. بچّه هایی که وضعیت اقتصادی- اجتماعی نامناسبی دارند و کسانی که رژیم غذایی آنها دارای مقدار ناچیز کلسیم می باشد در مقایسه با کسانی که رژیم غذایی مناسبی دارند، بیشتر در معرض خطر جذب مقدار زیادی از سرب می باشند [۳۸، ۴]. زمانی که سرب جذب خون می شود با چسبیدن به سلّول های خونی و اجزاء سازنده ی پلاسما در سرتاسر بدن انتقال پیدا می کند [۱۴۸، ۱۸]. در بزرگسالان حدود ۹۰% از سرب دریافتی از مدفوع خارج می شود. راههای دفعی دیگر ادرار، مواد مترشّحه ی معدی-روده ای، ناخن ها و تعریق هستند. سرب جذب شده همچنین ممکن است در شیر انسان نیز موجود و سپس ترشّح گردد. تحت هر شرایطی نظیر آلودگی های محیطی می تواند خطری برای نوزادان شیرخوار محسوب شود. معمولاً میزان سرب در شیر بین ۵–۲ میکروگرم در لیتر می باشد [۲۰۳، ۱۷۲].

سرب از فلزاتی نیست که وجود آن برای انسان و حیوانات لازم باشد و شراودر (Schroeder) آن را به عنوان یکی از فلزاتی که در مقادیر بسیار جزئی دارای اختصاصات آلی می باشد تقسیم بندی نموده است. به طور کلّی در صورت مسمومیّت با سرب استخوان ها، کبد و کلیه حاوی میزان زیادی سرب می باشند [۱۷۷].

۲-۶-۱-۲ خواص فیزیکی - شیمیایی سرب:

سرب فلزی با نقطه ذوب ۳۲۷ درجه ی سانتیگراد، عدد اتمی ۸۲، وزن اتمی ۲۰۷/۱۹ و نقطه جوش ۱۶۲۰ درجه ی سانتیگراد می باشد [۲].

رنگ آن خاکستری مایل به آبی و موقعی که بریده و قطع می شود در سطح مقطع دارای جلای درخشان فلزی می باشد. در هوای مرطوب، روی آن قشری که شاید اکسید باشد و به کربنات بازیک تبدیل خواهد شد، تشکیل می شود. سرب به طور گسترده ای در محیط زیست اعم از آب و هوا و خاک یافت می شود. این عنصر در صنایع مختلف شامل باطری سازی، مخازن، آب، پوشش سقف و تهیّه ی سیم های فلزی، رنگ سازی و همچنین در تولید آفت کش ها به کار می رود. در طبیعت به دو شکل سخت و بلوری بی شکل یافت می شود. سرب آن سختی را ندارد که در اثر چکش کاری به صورت ورقه در آمده و یا به شکل سیم نازک تبدیل گردد و لیکن آن را در اثر فشار به لوله تبدیل نموده و یا به صورت ورقه های پیچیده در می آورند. سرب به خوبی در اسید نیتریک حل می شود و نیز تا حدودی در اسیدهای آلی مانند اسید استیک و اسید های موجود در اغذیه قابل حل شدن است [۲].

۲-۶-۱-۳ تأثیرات بیولوژیکی سرب:

تشخیص علائم مسمومیّت حاد با سرب نسبتاً آسان می باشد اما تشخیص مسمومیّت های مزمن سرب که در اثر تجمّع سرب در بدن در مدت زمان طولانی به وجود می آیند به سختی امکان پذیر است. سرب بر روی چهار سیستم حیاتی بدن تأثیر می گذارد: خون سازی، عصبی، گوارشی و کلیوی. مسمومیّت حاد با سرب معمولاً تظاهرات خود را در سیستم گوارشی بروز می دهد، از قبیل آنورکسی، سوء هاضمه و یبوست. ممکن است با شکم درد شدید همراه باشد. زمانی که درد بسیار شدید شود ممکن است باعث آپاندیس حاد شود. اغلب ضعف، خستگی، کسالت و احساس ناخوشی هم وجود دارد [۱۴۱].

ورود مقادیر زیاد سرب منجر به در گیر شدن دستگاه عصبی خود مختار و در نتیجه کولیک و درد شکمی می شود [۱۳۴، ۱۱۲]. ورود مقادیر اندک سرب به بدن انسان در مدت زمان طولانی می تواند منجر به بیماری های برگشت ناپذیر و مزمن کلیه شود [۹۶]. مقدار کم سرب در رفتار و هوش بچّه ها اثر می گذارد که این موضوع باعث افزایش نگرانی در سالهای اخیر شده است. مدارک و اسناد معتبری وجود دارد که نشان می دهد آسیب زیاد ناشی از سرب منجر به افزایش علائم فیزیولوژیکی-عصبی در بچّه ها خواهد شد [۲۰۲].

براساس تحقیقات پژوهشگران کشورهای دیگر از جمله استرالیا [۱۶] و بریتانیا [۷۸] ارتباط مشابهی بین میزان سرب بدن و تأثیر آن بر هوش مشاهده شده است و بر اساس نتایج حاصل از تحقیقات یاد شده، تخمین زده شده که با دو برابر شدن میزان سرب در بدن بچّه، بهره ی هوشی ۱ تا ۲ برابر کاهش پیدا می کند [۱۵۰]. اگر چه شک و تردیدهایی پیرامون میزان اعتبار چنین نتیجه گیری هائی وجود دارد [۱۴۲]، امّا افزایش نگرانی ها در مورد بچّه هایی که در معرض خطر سرب محیطی هستند باعث انجام اقداماتی از سوی چندین کشور از جمله ایالات متحده [۴۵]، بریتانیا [۵۹] و استرالیا [135]، برای کاهش میزان مصرف فلز توسط بچّه ها و دیگر گروه های سنی گردیده است. در نتیجه ی این اقدامات کاهش قابل توجّهی در میزان مصرف سرب در غذای مصرفی در بسیاری از کشورها در سال های اخیر مشاهده شده است. سرب آلی در مقایسه با سرب معدنی، تأثیر بیشتری بر روی سیستم عصبی مرکزی دارد [۱۳۵].